

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040056
(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.CI. C08G 18/00
B29C 41/18
C08J 3/12
// B29K 75:00
B29L 31:58
C08L 75:04

(21)Application number : 2000-105254 (71)Applicant : INOAC CORP
(22)Date of filing : 06.04.2000 (72)Inventor : HARADA KENTARO
SUZUKI HIROAKI
IWANAGA KENTARO

(30)Priority
Priority number : 11144836 Priority date : 25.05.1999 Priority country : JP

(54) THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER FOR SLASH MOLDING, THERMOPLASTIC POLYURETHANE ELASTOMER POWDER FOR SLASH MOLDING AND SKIN MATERIAL BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic polyurethane elastomer for slash molding and an elastomer powder for the slash molding, excellent in moldability, capable of providing a skin material having a uniform thickness, and capable of allowing a minute laser processing or the like to be carried out thereon, and further to provide the skin material by using the same.

SOLUTION: This thermoplastic polyurethane elastomer having a viscosity capable of being rapidly reduced and being adequately cross-linked at the time of melting, and especially suitable for forming a skin material of an interior material for a vehicle such as an instrument panel having a tear line formed for extension of an air bag is obtained by mixing and reacting a polyisocyanate component obtained by formulating a polyisocyanate such as hexamethylenediisocyanate, a blocked isocyanate or a uredione group-containing polyisocyanate derivative, and a mixture thereof, and a polyol component comprising an adipate-type polyester polyol, a urethane-polymerization catalyst, a cross-linking agent and the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-40056

(P2001-40056A)

(43)公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51)Int.Cl.
C 08 G 18/00

B 29 C 41/18
C 08 J 3/12
// B 29 K 75:00

識別記号
C 08 G 18/00

C F F

F I
C 08 G 18/00

B 29 C 41/18
C 08 J 3/12

テマコード*(参考)
Z 4 F 0 7 0
A 4 F 2 0 5
4 J 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-105254(P2000-105254)
(22)出願日 平成12年4月6日 (2000.4.6)
(31)優先権主張番号 特願平11-144836
(32)優先日 平成11年5月25日 (1999.5.25)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000119232
株式会社イノアックコーポレーション
愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番4号
(72)発明者 原田 健太郎
愛知県安城市今池町3丁目1番36号 株式会社イノアックコーポレーション安城事業所内
(74)代理人 100094190
弁理士 小島 清路

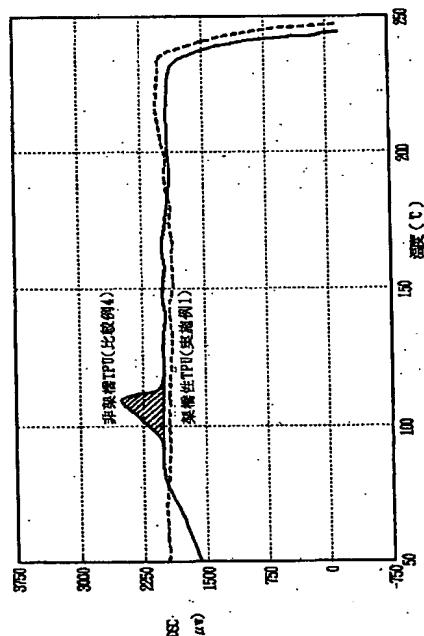
最終頁に続く

(54)【発明の名称】スラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタンエラストマー、スラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタンエラストマー粉末及びそれを用いた表皮材

(57)【要約】

【課題】成形性に優れ、均一な厚さの表皮材を形成することができ、精細なレーザ加工等をすることができるスラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタンエラストマー、スラッシュ成形用エラストマー粉末及びそれを用いた表皮材を提供する。

【解決手段】ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートの他、ブロック化イソシアネート若しくはウレトジョン基含有ポリイソシアネート誘導体及びこれらの混合物などを配合したポリイソシアネート成分と、アシベート型ポリエステルポリオール、ウレタン重合触媒、架橋剤等を含有するポリオール成分とを混合し、反応させることにより、溶融時、粘度が速やかに低下し、且つ適度に架橋され、特に、エアバッグ展開用ティアラインが形成されるインスツルメントパネル等の車両用内装部材の表皮材をスラッシュ成形によって形成する場合に好適な熱可塑性ポリウレタンエラストマーを得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】成形時の熱によって架橋した後のテトラヒドロフラン不溶分が10質量%以上であり、且つテトラヒドロフラン可溶分の数平均分子量が30000以上であることを特徴とするスラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタンエラストマー。

【請求項2】溶融後、冷却する過程における示差走査熱量を測定した場合の発熱ピークの面積によって表される発熱量が5mJ/mg以下である請求項1記載のスラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタンエラストマー。

【請求項3】請求項1又は2記載のスラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタンエラストマーを粉碎してなり、80質量%以上の粒子が42メッシュのタイラー標準ふるいを通過することを特徴とするスラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタンエラストマー粉末。

【請求項4】請求項3記載のスラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタンエラストマー粉末を用い、スラッシュ成形により得られることを特徴とする表皮材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に、エアバッグ展開用ティアラインが形成されたインスツルメントパネル等の車両用内装部材の表皮材などの成形において有用なスラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタンエラストマーに関する。また、本発明は、このエラストマーを粉碎して得られ、特定の粒径を有するスラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタンエラストマー粉末及びそれを用いた表皮材に関する。この表皮材は、インスツルメントパネル、ドアトリムアップバー、ピラーガーニッシュ等、種々の車両用内装部材の表皮材として用いることができる。

【0002】

【従来の技術】インスツルメントパネル等、自動車など車両の内装部材は、射出成形により得られる樹脂基体の表面にウレタン発泡層を介して表皮材を接合することにより形成されている。この表皮材は、美しい外観を有し、容易に傷が付くこともなく、且つ耐光性、耐熱性等、耐久性に優れたものであることを要する。そのような表皮材としては、従来より、ポリ塩化ビニルシート、或いはこのシートにポリプロピレン系発泡シートを貼着した複合シートを、真空成形によって所定形状としたものが使用されている。また、ポリ塩化ビニル粉末等の樹脂粉末を用い、スラッシュ成形によって所定形状に成形したものも知られている。

【0003】しかし、昨今の環境汚染の問題もあり、ダイオキシンの発生、酸性雨等に対処するため、アクリロニトリルースチレンーアクリレート共重合樹脂シートを、真空成形によって成形した表皮材が使用されるようになってきた。また、ポリオレフィン系エラストマーシート、或いはこのシートにポリプロピレン系発泡シートを貼着した複合シートを、真空成形によって成形した表

皮材も提供されており、原料樹脂の面からの対応がなされている。一方、意匠性の点では、真空成形よりもシボ転写性に優れ、高級感のある表皮材を形成し得るスラッシュ成形のほうが好ましく、環境汚染の問題が少ない原料樹脂を用いたスラッシュ成形法が採用されることが多いのが現状である。

【0004】環境汚染の問題が少ない原料樹脂としてポリオレフィン系エラストマーが検討されており、スラッシュ成形に適したものもあるが、このエラストマーからなる表皮材は傷が付き易いとの難点がある。また、傷が付き易いとの問題点を配合組成によって改良した組成物も検討されているが、コストが高くなり実用的ではない。一方、アクリロニトリルースチレンーアクリレート共重合樹脂では、傷が付き易い、コストが高いといった問題は解消されるが、この共重合樹脂を用いてスラッシュ成形した場合、成形性に劣り、外観等に優れた表皮材を形成することができないことがある。

【0005】更に、近年、車両にエアバッグが装着されることが多くなり、例えば、乗車席用のエアバッグはインスツルメントパネルの内部に配設されている。そして、所要時にエアバッグを開展させるためのティアラインが設けられており、この部分が開口部となってエアバッグが展開するようになっている。ティアラインはエアバッグの迅速、且つ確実な展開を可能とするため、レーザ加工、刃押圧加工等によってインスツルメントパネルの裏面側に形成されるが、このティアラインが外部の意匠面に表れることがあり、美感を損ねるとの問題がある。しかし、ティアラインを浅く加工すればエアバッグの展開を阻害する恐れがあり、エアバッグが迅速に展開され、且つティアラインが意匠面に表れないような加工をすることができる表皮材の開発が必要とされている。

【0006】特開平8-282420号公報には、インスツルメントパネルの裏面側からレーザビームで一定の深さの溝を形成し、開裂予定部とする技術が開示されている。また、この公報には、表皮をパウダースラッシュ成形によって形成することも記載されている。しかし、このパウダースラッシュ成形に用いられている塩化ビニル樹脂には可塑剤が40質量%程度含有されており、可塑剤の経時的な揮散による樹脂の脆化及びインスツルメントパネルの収縮等の問題がある。更に、開裂予定部が形成された意匠面にクラックが発生することもあり、外観が損なわれることもある。また、樹脂が脆化した場合、エアバッグ展開時に破片が飛散し易く危険である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決するものであり、特定の架橋度、或いは熱的特性を有し、特に、エアバッグ展開用ティアラインが設けられたインスツルメントパネル等の車両用内装材の表皮をスラッシュ成形法によって形成する場合に有用な熱可塑性ポリウレタンエラストマーを提供すること目的と

する。また、本発明は、この熱可塑性ポリウレタンエラストマーを粉碎してなり、特定の粒径を有し、スラッシュ成形に好適な熱可塑性ポリウレタンエラストマー粉末及びそれを用いた表皮材を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】第1発明は、熱可塑性ポリウレタンエラストマー（以下、「TPU」と略記する。）を、スラッシュ成形のように剪断速度の小さい領域において使用し、特に、車両のインスツルメントパネル等にエアバック展開用ティアラインをレーザ加工などによって形成した場合に、適度に架橋され、且つ架橋されない分子が特定の高い平均分子量を有するTPUであれば、加工性に優れ、且つティアラインが意匠面に表れることがないとの見に基づきなされたものである。

【0009】第1発明のスラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、成形時の熱によって架橋した後のテトラヒドロフラン不溶分が10質量%以上であり、且つテトラヒドロフラン可溶分の数平均分子量が30000以上であることを特徴とする。

【0010】上記「スラッシュ成形用TPU」は、スラッシュ成形時の熱によって架橋される。この架橋度はテトラヒドロフラン不溶分（以下、「THF不溶分」という。）で表される。THF不溶分が10質量%未満であると、加熱により溶融し易く、レーザ照射等によってエアバッグ展開用ティアラインを形成する場合に、所定部位の周縁が溶融し、寸法精度の高い精細な加工をすることができない。また、テトラヒドロフラン可溶分（以下、「THF可溶分」という。）の数平均分子量が30000未満であると、同様に加熱により溶融し易く、寸法精度の高い精細なレーザ加工等をすることができない。

【0011】THF不溶分は、特に12質量%以上、更には15質量%以上であることが好ましい。また、THF可溶分の数平均分子量は、特に35000以上、更には40000以上であることが好ましい。更に、このTHF可溶分の数平均分子量は、TPUのエタノール等に対する耐溶剤性を考慮すると、50000以上であることがより好ましい。THF不溶分及びTHF可溶分の数平均分子量が上記の好ましい範囲内にあれば、より寸法精度の高い精細なレーザ加工等をすることができる。また、THF不溶分は40質量%以下、特に35質量%以下であることが好ましい、この不溶分が40質量%を超え、即ち、架橋が過度である場合は、表皮を形成する際の加工性に劣る。また、架橋構造を導入するための高価な化合物を多量に使用することとなり、TPUのコストが上昇し、好ましくない。

【0012】スラッシュ成形用TPUは、第2発明のように、溶融後、冷却する過程における示差走査熱量を測定した場合の発熱ピークの面積によって表される発熱量が5mJ/mg以下であることが好ましい。この発熱量

は、特に3mJ/mg以下であることがより好ましい。発熱量が5mJ/mgを超えて多量であることは、TPUが十分に架橋されておらず、架橋されていない鎖状の分子の結晶性が高いことを意味している。このようなスラッシュ成形用TPUは、加熱により溶融し易く、寸法精度の高い精細なレーザ加工等をすることができないことがあり好ましくない。

【0013】TPUは、基本的には、ソフトセグメントを形成するポリマーポリオールと、ハードセグメントを形成するウレタン基とからなる。例えば、アジピン酸と1,4-ブタンジオールとが縮合し、両末端にヒドロキシル基を有するアジペート型ポリエステルポリオールと、短鎖ジイソシアネートであるヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)との重付加反応(ウレタン化反応)により生成するTPUなどが挙げられる。本発明では、これらのTPUに適度な架橋構造が導入されている。

【0014】スラッシュ成形用TPUは、通常、TPUの生成に用いられるポリイソシアネート、ポリオールの他、鎖延長剤等に、ブロック化イソシアネート若しくはウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体及びこれらの混合物などを配合することにより架橋することができる。また、TPUのスラッシュ成形時の加熱により再生されたポリイソシアネートが、鎖状分子が有する活性水素、ウレタン基及びウレア基等の官能基と反応することによっても架橋構造が形成される。一方、TPUを速やかに溶融させるためには、過度な架橋構造を有さず、非架橋部分における分子構造が直鎖状で配列し易く、分子当たりのウレタン結合の個数が多く、水素結合による結合力が大きいことが好ましい。

【0015】速やかに溶融させることができるスラッシュ成形用TPUとしては、周波数1Hzで動的粘弾性を測定した場合の動的粘度が 5×10^4 poiseとなる温度(T_1)と、動的粘度が 1×10^4 poiseとなる温度(T_2)との差($T_2 - T_1$)が20°C以下、特に15°C以下、更には12°C以下(通常、5°C以上である。)であり、且つ220°Cにおける動的粘度が 6×10^3 poise以下であるものが挙げられる。

【0016】温度 T_2 と T_1 は、ともにTPUが溶融しつつあり、粘度が低下しつつある温度領域にあり、一定の粘度差における温度差($T_2 - T_1$)が20°C以下であるということは、温度の上昇とともに粘度が速やかに低下した後、架橋により増粘することを意味する。このようなTPUであれば、成形型の表面近傍のTPUが速やかに溶融し、十分な量が付着し、且つ表面近傍から離れたところのTPUは軟化、溶融することなく容器に回収される。また、その後、架橋が進み、熱により容易に溶融することのないTPUが生成する。それによって、厚さが均一であり、優れた外観、感触等を有する表皮材を形成することができ、且つ特に薄肉部の外観不良もなく、

寸法精度の高い精細なレーザ加工等をすることができるため好ましい。

【0017】この温度差が20°Cを超える場合は、十分に粘度が低下しないうちに架橋による増粘が始まってしまう。そのため、成形に要する時間が長くなる傾向にあり、空気を抱き込み易く、しかもこの空気がそのまま形成される表皮材に残存するとの問題がある。更に、成形型の表面近傍以外でもTPUの溶融が始まり、成形型の表面に付着せず、容器に回収されるTPUの一部が軟化して凝集塊となる。また、成形に要する時間が長いため架橋も進み、回収されたTPUを再び使用することができないことがあり、再使用することができたとしても速やかに溶融せず、ピンホール等の不良を生ずる原因となる。

【0018】図1は、本発明のスラッシュ成形用TPUの温度と粘度との相関を模式的に表したものである。温度の上昇とともに粘度が徐々に低下していくが、ある温度に達すると急激に粘度が低下する。そして、図においてCで表される温度から架橋が始まり、増粘に転ずる。図に示すように、粘度が最も低下した温度から、架橋によりやや増粘する温度までがスラッシュ成形に適した温度領域となる。

【0019】TPUの生成に用いられるポリイソシアネートの種類は特に限定されず、前記のHDIの他、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添MDI、イソホロンジイソシアネート(IPDI)等が挙げられる。これらのうちでも、分子構造が対称性を有するHDI、MDI及び水添MDI等が特に好ましい。また、両末端にイソシアネートを有するイソシアネート末端ブレボリマーを使用すれば、ハードセグメントの水素結合力を高めたり、結晶相を成長させたりすることができる。

【0020】ポリオールとしては、縮合重合型ポリエステルポリオールの他、ε-カプロラクトン等の環状エステルの開環重合により得られるポリエステルポリオール、環状エーテルの開環重合により得られるポリエーテルポリオール、及びこれらの共重合によって得られるポリエーテルエステルポリオールなどを使用することができる。また、カーボネート基を有するポリカーボネートポリオール等のポリマーポリオールを用いることもできる。尚、これらのポリオールに1,4-ブタンジオール等のモノマーポリオールを併用することもできる。

【0021】ポリマーポリオールの数平均分子量は特に限定されないが、通常、500~10000であり、特に500~4000であることが好ましい。この数平均分子量が大きすぎるとソフトセグメントが多くなり、ハードセグメントが少なくなる。そのため、結晶性が低下しきり、且つ成形時の加熱以前に既に分子運動に富んでいるため溶融時の粘度変化が小さい等の理由により、優れた成形性を有するTPUを得ることができないことが

ある。一方、数平均分子量が小さすぎるとハードセグメントが多くなって、エラストマーが硬くなり、外観、感触等に優れた表皮材とすることはできない場合がある。

【0022】また、モノマーポリオールの併用によつて、分子鎖中に部分的にハードセグメントを成長させ、適度に結晶性を高めることができるが、モノマーポリポールを多量に用いた場合は結晶化が進みすぎたり、ハードセグメントが多くなること等によりエラストマーが硬くなるため、留意する必要がある。一方、特に、ポリエステルポリオールがウレタン結合に水素結合し、ソフトセグメントが長くなり、相対的にハードセグメントが短くなっていること等によりエラストマーが硬くなるため、留意する必要がある。このようにエラストマーのハードセグメントとソフトセグメントとの量比には多くの要因が影響する。

【0023】ポリイソシアネートが有するイソシアネート基(NCO基)の当量と、ポリオール成分に含有されるポリオールが有するヒドロキシル基(OH基)の当量との比(NCO/OH比)は0.95~1.05とすることが好ましい。このNCO/OH比が0.95未満であると、スラッシュ成形時の成形性は向上するが、得られる表皮材の耐薬品性等が低下する。一方、この比が1.05を超える場合は、アロファネート結合、ピューレット結合等によるTPUの架橋度が高くなりすぎ、成形性が低下する。但し、ここでいうNCO/OH比には、ブロック化イソシアネートは含まないものとする。

【0024】エラストマー原料には、主原料であるポリイソシアネートとポリオールの他、各種の成分を配合することができる。これらは予めポリオールに配合され、ポリオール成分としてポリイソシアネートと混合されることが多い。そのような成分としては、3官能以上のポリイソシアネート及び/又はポリオールが挙げられ、結晶性を低下させたり、成形時の粘度低下を抑制することができるが、本発明の所期の目的を達成するためには配合量を適量とする必要がある。

【0025】また、成形時、エラストマー原料の溶融粘度を低下させる作用を有するフタル酸エステル、トリメリット酸エステル等の液状の可塑剤を配合することもできる。これらの可塑剤の配合量は、原料100質量部(以下、単に「部」という。)に対して20部以下、特に15部以下とすることが好ましい。20部を超えて配合した場合は、得られるエラストマーからなる表皮材の表面に可塑剤がブリードアウトすることがあるため好ましくない。

【0026】また、エラストマーの剛性を高めたり、冷凍粉碎等により粉末化する際の粉碎性を向上させるため、タルク、炭酸カルシウム、シリカ等の無機充填剤をエラストマー原料に配合することもできる。それによって粉碎化の際の歩留まりを向上させることができる。これらの無機充填剤の配合量は、原料100部に対して40部以下、特に30部以下とすることが好ましい。40

部を超えて配合した場合は、エラストマーの成形性が低下し、得られる表皮材は外観、感触等に劣るものとなり、その表面が硬くなりすぎることもあるため好ましくない。

【0027】更に、TPUの耐水性を向上させるため疎水性樹脂とのポリマーアロイとすることもできる。疎水性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを使用することができる。また、エチレン- α -オレフィン共重合ゴム、及びスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン(SEBS)共重合ゴム等によってアロイ化することもできる。これらの樹脂又はゴムは、そのままではTPUと相容せず、使用することができないが、カルボキシル基等の極性基を導入することによって用いることができる。アロイ化のための樹脂又はゴムは、原料100部に対して30部以下、特に20部以下とすることが好ましい。30部を超えて配合した場合は、得られる表皮材の傷付性が低下することがあるため好ましくない。

【0028】このように所期の特性を備えるTPUとするためには、主原料であるポリイソシアネートとポリオールの他、可塑剤、無機充填剤、アロイ化のための樹脂又はゴム等を含む各成分の作用、効果などを十分に検討することが好ましい。

【0029】第3発明のスラッシュ成形用TPU粉末は、第1又は第2発明のスラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタンエラストマーを粉碎してなり、80質量%以上の粒子が42メッシュのタイラー標準ふるいを通過することを特徴とする。

【0030】上記「スラッシュ成形用TPU粉末」は、TPUペレットを機械粉碎、溶液粉碎等、適宜の方法によって粉碎することにより得ることができる。特に、冷凍粉碎が好ましく、低温において粉碎することによって、より均一な形状、大きさ等を有する粉末とすることができます。また、この粉末は、ペレット形成時、ダイの吐出口の孔径を小さくして微小なペレットとすることによっても調製することができる。

【0031】粉末の粒径分布は、その流動性に大きな影響を与え、粗大粒子が多い場合、或いは粒径分布が広い場合は成形性が低下し、ピンホール等のない均一な厚さの表皮材とすることが容易ではない。この粒径分布は、80質量%以上の粒子が、42メッシュのタイラー標準ふるいを通過し、また、特に、150メッシュのタイラー標準ふるいを通過する微粉が少量であることが好ましい。このような粒径分布を有する粉末であれば、ピンホール等のない均一な厚さの表皮材を形成することができる。

【0032】また、ペレットを粉碎した後、微細なシリ

カ粒子等、粒径5μm以下の無機粒子の所要量を配合することにより、粉末の流動性をより向上させることもできる。更に、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン型光安定剤等の添加剤を配合し、耐光性、耐熱性等、耐久性を向上させることもできる。また、脱型時の離型性を向上させるためにステアリン酸ビスアミド等の離型剤を配合することもできる。

【0033】第4発明の表皮材は、第3発明のスラッシュ成形用TPU粉末を用い、スラッシュ成形により得られることを特徴とする。この表皮材は、適度に架橋され、且つ架橋されていない部分の数平均分子量が大きいTPUからなり、熱によって容易に溶融することができなく、寸法精度の高い精細なレーザ加工等が可能である。従って、エアバッグ展開用ティアラインが形成されたインスツルメントパネル等、車両用内装部材として特に有用である。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(1) TPUの調製

実験例1～7

表1に記載の原料及び方法によってTPUを調製した。また、ポリイソシアネートとポリオールとを他の成分とともに同時に反応させるワンショット法、又はプレポリマーをポリオール等と反応させるプレポリマー法を採用了。プレポリマーとしては、HDIと1,4-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール等の短鎖ジオールとの重付加反応による両末端イソシアネートプレポリマーを使用した。そして、このプレポリマーとIPDI及びポリマー-ポリオールとを混合し、反応させた。ポリオールとしては、ワンショット法、プレポリマー法のいずれの場合も、数平均分子量2000のポリマー-ポリオールを用いた。NCO/OH比は0.94～0.99とした。ウレタン重合触媒としては、ジブチル錫ジラウレートを原料の合計に対して100乃至200ppm配合した。更に、実験例7を除き、調整後のTPU100部に対して表1の量比でウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体を配合した。また、実験例4及び6～7を除き、架橋剤として、イソシアヌレート環を有するトリイソシアネート化合物(HDIの環化反応による3量体)を全NCO比で2モル%(実験例1～3)、又は5モル%(実験例5)配合した。これらの各成分を混合し、反応させて、表1に記載のTHF不溶分、THF可溶分の数平均分子量及び降温時の発熱量を有する架橋TPUを得た。

【0035】

【表1】

表 1

	実験例						
	1	2	3	4	5	6	7
ダイソシアネート	HDI/IPDI	IPDI	IPDI	HDI/IPDI	IPDI	実験例3のTPUと実験例4のTPUを50/50(質量比)の割合で混合	IPDI
プレポリマー又はワンショット	プレポリマー	ワンショット	ワンショット	プレポリマー	ワンショット		ワンショット
分子量	2000	2000	2000	2000	2000		2000
NCO 基とOH 基との当量比	0.97	0.96	0.96	0.99	0.94		0.94
触媒量(ppm)	100	100	200	100	100		100
トリイソシアネートの使用量(モル%)	2	2	2	—	5		—
調製後のTPU100部に対して配合されるウレトロン基含有ポリイソシアネート誘導体(部)	15	10	10	5	5	10	—
THF 不溶分(%)	22	13	11	*4.4	15	15	*0
THF 可溶分のMn	50000	43000	31000	70000	*28000	42000	*27000
発熱量(mJ/mg)	0.2	0.2	4.6	**10.0	4.5	**5.6	**8.5
外観	○	○	○~△	×	△	×	×

【0036】(2) TPUの評価

表1におけるTHF不溶分、THF可溶分の数平均分子量及び発熱量は以下のようにして測定した。

① THF不溶分

厚さ0.8±0.1mmのシートを成形し、約3mm角に裁断し、これを約3g計量した。この試片を保留粒子径8μmの円筒濾紙に入れ、これをソックスレー抽出器に挿着し、THFによって、75°Cで抽出した。24時間還流させた後、濾紙を取り出し、80°Cに設定されたオープンに入れ、2時間乾燥させた。THF不溶分は下記の式より算出した。

$$\text{THF不溶分(質量\%)} = [(W - B) / A] \times 100$$

(但し、Aは試片の重量、Bは濾紙の重量、Wは抽出、乾燥後の不溶分と濾紙との合計質量である。)

【0037】② THF可溶分の数平均分子量

HLCにより測定した。装置としては東ソー株式会社製、型式「HLC-8020」を使用した。カラムとしては、TSKゲル、品番「G-4000HHR及びG-3000HHR」を使用した。溶媒としてはDMFを使用し、温度40°C、流量0.75ml/分の条件で測定した。

【0038】③発熱量

示差走査熱量計により測定した。装置としてはセイコーエレクトロニクス株式会社製、型式「SSC5200」を使用した。250°Cまで昇温させて試料を溶融させた後、10°C/分の速度で降温させ、吸熱量及び発熱量を測定した。

尚、実験例1及び実験例7の降温曲線を図2に示す。

【0039】④外観の評価

架橋性TPUを冷凍粉碎により粉末化し、表面の温度が220°Cに調温されたインスツルメントパネル用スラッシュ成形型によって、厚さ約800μmの表皮材を有するインスツルメントパネルを成形した。この表皮材の外観を目視によって評価した。評価基準は、○；ピンホール等がなく、美しい外観を呈している、△；ルーベで確認できる程度の小さいピンホールがみられ、やや外観に劣る、×；径の大きいピンホールがあり、貫通孔もみられ、外観に劣る、である。

【0040】表1の結果によれば、実験例1、2では、第1及び第2発明に含まれる架橋TPUが得られており、外観が良好な表皮が形成されていることが分かる。また、THF不溶分及びTHF可溶分の数平均分子量が下限に近く、発熱量が上限に近い実験例3では、やや外観に劣るもの、実験例4~7、特に、実験例4及び6~7に比べれば良好な表皮が形成されていることが分かる。一方、トリイソシアネートを使用しておらずTHF不溶分が下限値未満の実験例4、更にウレトジオン基含有ポリイソシアネート誘導体も用いておらず、THF不溶分のない、即ち、まったく架橋されていない実験例7では、発熱量が多く、外観が不良となっている。更に、トリイソシアネートの使用量が多く、THF不溶分は十分であるものの、THF可溶分の数平均分子量が少し低い実験例5では、やや外観に劣っている。また、実験例4のTPUを50質量%含んでおり、発熱量がやや多い実験例6でも外観が不良であることが分かる。

【0041】(3)(2)、③における実験例1及び実験例7の示差走査熱量計のチャートにおける降温曲線の

説明

図2のように、実験例1の架橋性TPUでは、成形時の熱架橋により結晶化が阻害されているため発熱ピークがまったく認められない。一方、実験例7の非架橋TPUでは、110°C付近に大きな発熱ピークがみられ、この温度付近で急激に結晶化している。このように、架橋性TPUと非架橋TPUとでは、熱的挙動に大きな差異があることが分かる。

【0042】(4)エアバッグ展開用ティアラインが形成されたインスツルメントパネルの説明

図3には、(2)、④において成形したインスツルメントパネルにエアバッグ展開用ティアライン4(図において破線で表す。)が形成された乗車席側のインスツルメントパネル1の外観を示す。また、図4には、ティアラインの断面を模式的に示す。このティアラインはインスツルメントパネルの裏面側からレーザビームを照射する等の方法によって穿孔41を設けることにより形成することができる。

【0043】インスツルメントパネルは、基材11、ウレタン発泡層12及び表皮材13が積層され、構成されており、穿孔は、基材及びウレタン発泡層を貫通し、表皮材における穿孔の深さは、表皮材の強度等により表皮材の全厚さの20~80%、特に40~80%とすることができる。また、この穿孔は表皮材を貫通して設けることもできる。その場合は、インスツルメントパネルの表面に形成される穴が、ティアラインを容易に視認することができない程度の大きさ、即ち、直径が100μm以下程度*

10

20

*となるようにする必要がある。

【0044】

【発明の効果】第1発明のスラッシュ成形用TPUは成形性に優れ、成形時、TPUが凝集せず、ピンホール等のない優れた外観等を有する表皮材を形成することができる。また、特に、車両のインスツルメントパネル等にエアバッグ展開用ティアラインを形成する際のレーザ加工等の加工性に優れる。更に、第3発明によれば、第1発明の優れた特性を有し、且つ特定の粒径を有するスラッシュ成形用TPU粉末とすることができ、厚さが均一であり、優れた外観等を有する第4発明の表皮材を容易に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】成形時の熱によって架橋し得るスラッシュ成形用TPUの温度と粘度との相関を模式的に表すグラフである。

【図2】実験例1及び実験例7のTPUの示差走査熱量計による降温曲線を示すチャートである。

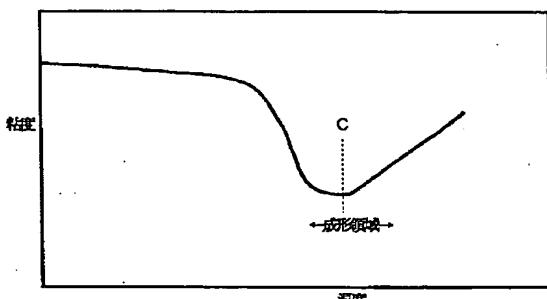
【図3】エアバッグ展開用ティアラインが形成された乗車席側のインスツルメントパネルの外観を表す斜視図である。

【図4】ティアラインの断面を模式的に表す断面図である。

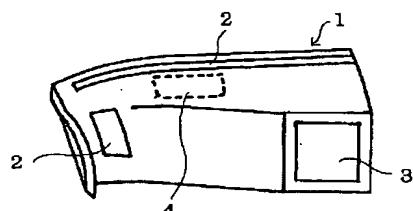
【符号の説明】

1：乗車席側のインスツルメントパネル、11：基材、
12：ウレタン発泡層、13：表皮材、2：エア吹き出し口、3：コンソールボックス、4：エアバッグ展開用ティアライン、41：穿孔。

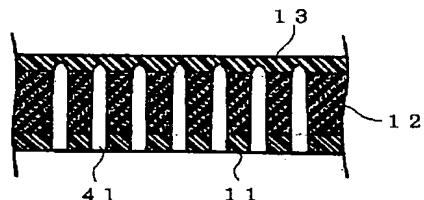
【図1】



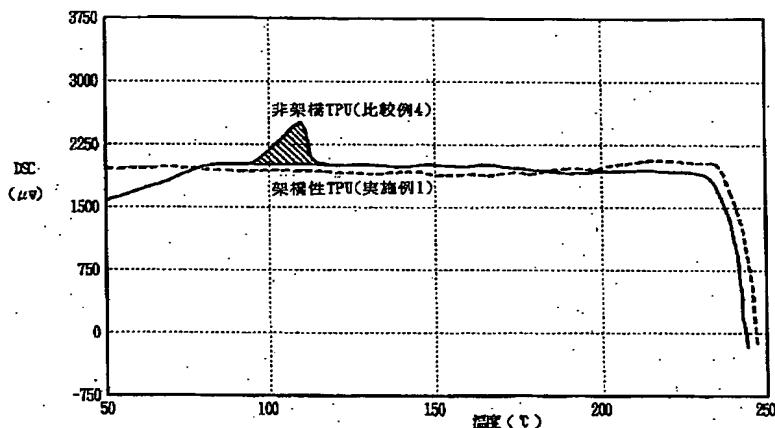
【図3】



【図4】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成12年7月4日（2000.7.4）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

* 【0013】本願発明のTPUは、例えば、アジピン酸と1,4-ブタンジオールとが縮合し、両末端にヒドロキシル基を有するアジペート型ポリエステルポリオールと、短鎖ジイソシアネートであるヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)との重付加反応(ウレタン化反応)により生成するTPUなどが挙げられる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷
B 29 L 31:58
C 08 L 75:04

識別記号

F I

マークド(参考)

(72) 発明者 鈴木 裕明
愛知県安城市今池町3丁目1番36号 株式
会社イノアックコーポレーション安城事業
所内
(72) 発明者 岩永 健太郎
愛知県安城市今池町3丁目1番36号 株式
会社イノアックコーポレーション安城事業
所内

F ターム(参考) 4F070 AA53 AC16 AC22 AC23 DA41
DC07 DC13
4F205 AA31C AA42 AA45 AC04
AH26 GA13 GB01 GF01
4J034 CA04 CA05 CB02 CB03 CC03
DF02 DF12 DF16 DF20 DG01
DH01 HA01 HA06 HA07 HA08
HA09 HC12 HC22 HC46 HC52
HC64 HC67 HC71 HC73 HD01
QA05 QA07 RA05 RA12